

Synthese sowie Kristall- und Molekülstruktur von Tetrafluoro[2-(pyrrolidinio)ethyl]silicat

R. Tacke*, A. Lopez-Mras und J. Becht

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

W. S. Sheldrick

Bochum, Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1992.

Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Das zwitterionische Tetrafluoro[2-(pyrrolidinio)ethyl]silicat (**4**) wurde durch Reaktion von Trimethoxy(2-pyrrolidinoethyl)silan (**5**) mit Fluorwasserstoff in einem Ethanol/Flußsäure-Gemisch bei 0 °C synthetisiert. Die Kristall- und Molekülstruktur von **4** wurde

bei –100 °C mittels einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht. Außerdem wurde **4** durch NMR-Untersuchungen in Lösung charakterisiert (CD₃CN: ¹H, ¹³C).

Synthesis and Crystal and Molecular Structure of Tetrafluoro[2-(pyrrolidinio)ethyl]silicate

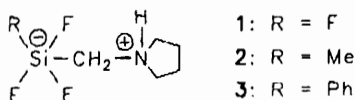
Abstract. The zwitterionic tetrafluoro[2-(pyrrolidinio)ethyl]silicate (**4**) was synthesized by reaction of trimethoxy(2-pyrrolidinoethyl)silane (**5**) with hydrogen fluoride in ethanol/hydrofluoric acid at 0 °C. The crystal and molecular structure of **4** was studied at –100 °C by single-crystal X-ray diffraction. In addition, **4** was char-

acterized by solution-state NMR studies (CD₃CN: ¹H, ¹³C).

Keywords: Zwitterionic λ⁵-organofluorosilicate; penta-coordinate silicon; crystal structure

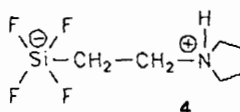
1 Einleitung

In vorangegangenen Mitteilungen haben wir über die Synthesen sowie Kristall- und Molekülstrukturen der zwitterionischen λ⁵-Organylfluorosilicate **1** [1], **2** [2] und **3** [2] berichtet. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen



von **2** und **3** wurden bei –100 °C durchgeführt und erlaubten deshalb eine recht genaue Strukturbestimmung, während die Kristallstrukturanalyse von **1** wegen einer bei ca. –10 °C erfolgenden Phasenumwandlung bei höherer Temperatur (10 °C) vorgenommen werden mußte. Für die

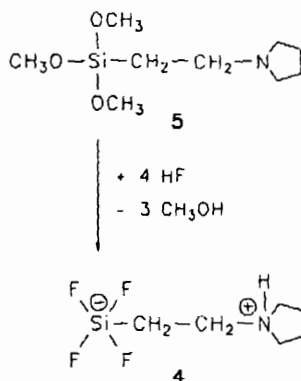
Hochtemperaturphase von **1** wurde eine dynamische Fehlordnung beobachtet, deren Ursache der genannte Phasenübergang sein könnte. Mit dem von **1** durch Einbau einer zusätzlichen Methylen-Gruppe (SiCH₂N → SiCH₂CH₂N) abzuleitenden Derivat **4** gelang nun erstmals die Synthese eines zwitterionischen (Ammonioorganyl)tetrafluorosilicats, das problemlos durch eine Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse (–100 °C) charakterisiert werden konnte [3]. Wir berichten hier über die Darstellung sowie Kristall- und Molekülstruktur von Tetrafluoro[2-(pyrrolidinio)ethyl]silicat (**4**).



Diese Arbeit wurde im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen über zwitterionische λ^5 -Silicate [4, 5] durchgeführt [6].

2 Ergebnisse und Diskussion

Das zwitterionische Tetrafluoro[2-(pyrrolidinio)ethyl]silicat (**4**) wurde durch Reaktion von Trimethoxy(2-pyrrolidinoethyl)silan (**5**) mit Fluorwasserstoff in einem Ethanol/Flußsäure-Gemisch bei 0 °C erhalten. Es bildete sich ein kristalliner Niederschlag, der nach Umkristallisieren aus Acetonitril mit einer Ausbeute von 85% rein isoliert werden konnte. Umkristallisation aus Methanol oder Wasser ergab vergleichbare Resultate.



Die farblosen, nadelförmigen Kristalle von **4** besitzen mit 161 °C einen Schmelzpunkt, der mit dem zwitterionischen Aufbau dieser Verbindung gut zu vereinbaren ist. Auch die sehr schlechte Löslichkeit in unpolaren und die deutlich bessere Löslichkeit in polaren organischen Solventen entspricht den Erwartungen. In Wasser besitzt Verbindung **4** sogar eine recht gute Löslichkeit (bei Raumtemperatur ca. 230 mg/ml).

Die Identität von **4** wurde durch Elementaranalysen (C, H, F, N), NMR-spektroskopische (^1H , ^{13}C) und massenspektrometrische (EI, FD, FAB) Untersuchungen (vgl. hierzu den Experimentellen Teil) sowie durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt. Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse sind in Abbildung 1 und in den Tabellen 1–3 zusammengefaßt.

Für das Koordinationspolyeder um das Silicium-Atom von **4** wird im Kristall eine fast ideale trigonale Bipyramide beobachtet (Abb. 1), wobei die Fluor-Atome F(1) und F(2) die axialen, F(3) und F(4) sowie das Kohlenstoff-Atom C(1) die äquatorialen Positionen einnehmen. Aufgrund der im Vergleich zur Si—C-Bindung deutlich stärkeren Polarisierung der Si—F-Bindungen ist der $F_{\text{aq}}\text{—Si—}F_{\text{aq}}$ -Winkel [117,9(1)°] erwartungsgemäß merklich kleiner als der Idealwert (120°) für die trigonale Bipyramide. Die $F_{\text{ax}}\text{—Si—C}$ -Winkel von 92,6(1)° bzw. 91,4(1)° sind dagegen signifikant größer als der Idealwert von 90°. Für die beiden $F_{\text{ax}}\text{—Si—C}$ -Winkel werden

Werte von 119,9(1)° bzw. 122,2(1)° beobachtet. Der $F_{\text{ax}}\text{—Si—}F_{\text{ax}}$ -Winkel weicht um 5,2° von dem Idealwert von 180° ab. Für die $F_{\text{ax}}\text{—Si—}F_{\text{aq}}$ -Winkel werden Werte zwischen 86,3(1)° und 91,1(1)° beobachtet.

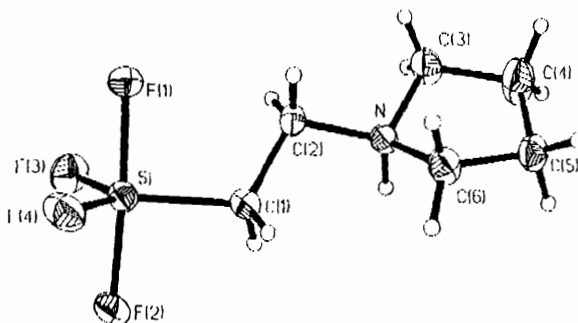


Abb. 1 Molekülstruktur von **4** im Kristall mit Angabe des verwendeten Nummerierungssystems (ORTEP-Darstellung, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Tabelle 1 Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturanalyse von **4**

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	7,690(3)
b [Å]	9,903(4)
c [Å]	11,827(4)
α [°]	90
β [°]	100,15(2)
γ [°]	90
V (Å ³)	886,6(14)
Z	4
$F(000)$	424
M	203,3
ρ_{ber} [g · cm ⁻³]	1,523
Kristallgröße [mm]	0,28 × 0,44 × 0,46
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0,71073$ Å)
μ [cm ⁻¹]	2,69
Meßtemperatur [°C]	-100
Meßbereich	$2\theta \leq 50^\circ$
Abtastung	ω
gemessene Reflexe	1573
beobachtete Reflexe	1195
Ablehnungskriterium	$F_o^2 \leq 2\sigma(F_o^2)$
Parameterzahl	162
R	0,036
R_w	0,035
Wichtung	$w = [\sigma^2(F_o) + gF_o^2]^{-1}$
g	0,0001

Die gefundene Verzerrung der trigonalen Bipyramide, die annähernd als eine Neigung der Si— F_{ax} -Bindungen in Richtung auf die äquatoriale Si—F(4)-Bindung betrachtet werden kann, läßt sich nicht mit den Winkelveränderungen einer Berry-Pseudorotation beschreiben.

Tabelle 2 Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und atomare Auslenkungsparameter $^a)$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **4**

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Si	6558(1)	2170(1)	4509(1)	22(1)
F(1)	5183(2)	3347(1)	3768(1)	28(1)
F(2)	7920(2)	963(2)	5115(1)	31(1)
F(3)	8143(2)	3249(2)	4667(1)	39(1)
F(4)	6204(2)	1282(2)	3333(1)	34(1)
C(1)	5154(4)	2000(3)	5643(3)	26(1)
C(2)	3942(4)	3151(3)	5813(3)	25(1)
C(3)	2009(4)	4087(3)	7138(3)	36(1)
C(4)	626(5)	3526(3)	7752(4)	48(1)
C(5)	569(4)	2012(3)	7534(3)	30(1)
C(6)	1654(4)	1778(3)	6602(3)	29(1)
N	2993(3)	2880(2)	6794(2)	21(1)

^{a)} Äquivalenter isotroper atomarer Auslenkungsparameter, definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Holmes et al. haben den Deformationsparameter Δ [7] als ein Maß für die Verzerrung der trigonalen Bipyramide in ionischen Tetrafluoro(organyl)silicaten, Trifluorodiorganilsilicaten und Difluorotriorganilsilicaten vorgeschlagen. Für **4** beträgt Δ lediglich $7,4^\circ$ [bezogen auf die Winkel $F(1)-Si-F(2)$ und $F(4)-Si-C(1)$] und ist somit vergleichbar mit dem Wert für das Anion $[PhSiF_4]^-$ ($6,8^\circ$ [8]), aber deutlich größer als die Werte für die beiden kristallographisch unabhängigen Zwitterionen im Kristall von **1** ($4,6^\circ$ bzw. $4,8^\circ$ [1]).

Die Bindung $C(2)-N$ nimmt eine *anti*-Position relativ zur $Si-C(1)$ -Bindung ein (Torsionswinkel $Si-C(1)-C(2)-N = 176,9^\circ$). Für das Pyrrolidinium-Ringsystem wird eine Halbsesselkonformation beobachtet, wobei $C(6)$ und N von der durch die restlichen drei Atome gebildeten Ebene um $-0,285 \text{ \AA}$ bzw. $0,297 \text{ \AA}$ versetzt vorliegen. Folgende Torsionswinkel werden beob-

achtet: $C(6)-N-C(3)-C(4) 31,0^\circ$; $N-C(3)-C(4)-C(5) -11,8^\circ$; $C(3)-C(4)-C(5)-C(6) -11,3^\circ$; $C(4)-C(5)-C(6)-N 30,2^\circ$; $C(5)-C(6)-N-C(3) 37,7^\circ$.

Die äquatorialen $Si-F$ -Abstände von $1,607(2) \text{ \AA}$ und $1,627(2) \text{ \AA}$ ähneln den beobachteten Werten in ionischen und zwitterionischen Tetrafluoro(organyl)silicaten, z. B. den durchschnittlichen Werten von $1,597 \text{ \AA}$ in **1** [1] und $1,601 \text{ \AA}$ im Anion $[PhSiF_4]^-$ [8]. Sowohl für das äquatoriale Fluor-Atom $F(4)$ als auch für das axiale Fluor-Atom $F(1)$ liegen kürzere $F \cdots N$ -Abstände ($2,918 \text{ \AA}$ bzw. $2,894 \text{ \AA}$) zu dem Stickstoff-Atom mit der Symmetrieposition $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ vor. Die entsprechenden $(N)H \cdots F$ -Abstände betragen $2,25 \text{ \AA}$ bzw. $1,95 \text{ \AA}$. Im letzteren Fall $[N-H \cdots F(1)]$ kann somit von einem signifikanten Grad an Wasserstoffbrücken-Charakter gesprochen werden. Wie schon für die λ^5 -Organylfluorosilicate **1-3** beobachtet [1, 2], kommt es durch $N-H \cdots F$ -Wasserstoff-Brückenbindungen und/oder dipolare $N \cdots F$ -Wechselwirkungen zu einer Schwächung der entsprechenden $Si-F$ -Bindungen. Der axiale $Si-F(1)$ -Abstand ist mit $1,708(2) \text{ \AA}$ um $0,041 \text{ \AA}$ länger als der axiale $Si-F(2)$ -Abstand, der äquatoriale $Si-F(4)$ -Abstand mit $1,627(2) \text{ \AA}$ um $0,020 \text{ \AA}$ länger als der äquatoriale $Si-F(3)$ -Abstand.

Den Ergebnissen NMR-spektroskopischer Untersuchungen an Lösungen von **4** in $[D_3]$ Acetonitril bei Raumtemperatur läßt sich entnehmen, daß auch in Lösung zwitterionische Spezies vorliegen (vgl. hierzu auch den Experimentellen Teil). So deutet die chemische Verschiebung der CCH_2N -Protonen ($\delta = 2,9-3,0, 3,1-3,2$ und $3,5-3,6$) auf das Vorliegen eines Ammoniumstickstoff-Atoms hin, und das NH -Proton ($\delta = 6,7-7,4$) ließ sich direkt nachweisen. Ein ^{29}Si -Resonanzsignal konnte allerdings nicht detektiert werden, was auf das dynamische Verhalten dieser Verbindung (rascher Austausch der

Tabelle 3 Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **4**

$Si-F(1)$	1,708(2)	$C(2)-N$	1,500(4)
$Si-F(2)$	1,667(2)	$C(3)-N$	1,509(4)
$Si-F(3)$	1,607(2)	$C(3)-C(4)$	1,497(6)
$Si-F(4)$	1,627(2)	$C(4)-C(5)$	1,520(5)
$Si-C(1)$	1,872(4)	$C(5)-C(6)$	1,514(5)
$C(1)-C(2)$	1,508(4)	$C(6)-N$	1,491(4)
$F(1)-Si-F(2)$	174,8(1)	$C(1)-C(2)-N$	111,4(2)
$F(1)-Si-F(3)$	89,7(1)	$C(2)-C(1)-Si$	118,4(2)
$F(1)-Si-F(4)$	86,3(1)	$C(2)-N-C(3)$	113,7(2)
$F(1)-Si-C(1)$	92,6(1)	$C(2)-N-C(6)$	115,5(2)
$F(2)-Si-F(3)$	91,1(1)	$C(3)-C(4)-C(5)$	106,6(3)
$F(2)-Si-F(4)$	88,7(1)	$C(3)-N-C(6)$	104,8(2)
$F(2)-Si-C(1)$	91,4(1)	$C(4)-C(5)-C(6)$	105,7(3)
$F(3)-Si-F(4)$	117,9(1)	$C(4)-C(3)-N$	105,6(2)
$F(3)-Si-C(1)$	119,9(1)	$C(5)-C(6)-N$	103,4(2)
$F(4)-Si-C(1)$	122,2(1)		

Fluoro-Liganden; vgl. hierzu auch Lit. [2]) zurückzuführen sein könnte. Dieser Befund deckt sich mit der Tatsache, daß auch für das an das Silicium-Atom gebundene Kohlenstoff-Atom ein stark verbreitertes ^{13}C -Resonanzsignal beobachtet wurde.

3 Experimenteller Teil

3.1 Synthese

Schmelzpunkt: Mikroskop Leitz Laborlux S mit Heiztisch M 310. – $^1\text{H-NMR}$ [Lösungsmittel CD_3CN , interner Standard CD_2HCN ($\delta = 1,93$): AC-250-Gerät (250,1 MHz) der Firma Bruker. – $^{13}\text{C-NMR}$ [Lösungsmittel und interner Standard CD_3CN ($\delta = 1,30$): AC-250-Gerät (62,9 MHz)]. Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-Experimente unterstützt; deren Ergebnisse sind in den Signalzuordnungen enthalten. – EI-MS (70 eV) und FD-MS (11 kV, mit Acetonitril aktivierter Re-Emitterfaden, Methanol als Lösungsmittel): Gerät MAT 711 der Firma Varian; FAB-MS (Xenon als Neutralgas, 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix): Gerät MAT 8430 der Firma Finnigan. Den angegebenen m/z-Werten für das Molekülion und für die ausgewählten charakteristischen Fragmente liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{19}F , ^{28}Si). – Zur Synthese von **4** wurden Polypropylen- und Nalgene®-Bechergläser [Poly(4-methyl-1-penten)] eingesetzt. Für Filtrationen kamen Polypropylen-Saugflaschen und -Büchnertrichter sowie handelsübliches Filterpapier zum Einsatz. – *Trimethoxy(2-pyrrolidinoethyl)silan* (**5**) wurde gemäß Lit. [4f] dargestellt.

Tetrafluoro[2-(pyrrolidinio)ethyl]silicat (**4**): Zu einer Lösung von 1,80 g 40proz. Flußsäure (36,0 mmol HF) in 2 ml Ethanol wurde bei 0°C unter Rühren innerhalb von ca. 1 min eine Lösung von 1,79 g (8,16 mmol) **5** in 2 ml Ethanol getropft. Man ließ die resultierende klare Lösung 2 h bei 0°C ruhig stehen (Bildung der ersten Kristalle ca. 10 min nach Vereinigung der Reaktanden), isolierte den Niederschlag durch Filtration und wusch diesen zweimal mit jeweils 3 ml Ethanol. Dann vereinigte man Filtrat und Waschlösungen, ließ die resultierende Lösung 12 h bei –20°C stehen, isolierte die ausgefallenen Kristalle (Nachfällung), vereinigte die Niederschläge, kristallisierte aus Acetonitril um (langsam Abkühlen einer siedenden Lösung auf Raumtemperatur und dann auf –20°C) und trocknete die so erhaltenen Kristalle im Vakuum (0,01 Torr, 20°C, 3 h). Ausbeute 1,41 g (85%) farblose, nadelförmige Kristalle; Schmp. 161°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1,0-1,1$ (m, 2H; SiCH_2C), 1,9–2,2 (m, 4H; CCH_2C), 2,9–3,0, 3,1–3,2 und 3,5–3,6 (m, 6H; NCH_2C), 6,7–7,4 (m, 1H; NH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 14,3$ (Intensitätsmaximum eines breiten Signals, SiCH_2C), 23,6 (CCH_2C), 54,5 (NCH_2C , NC_4H_8), 55,8 (SiCCH_2N). – EI-MS: m/z (%) = 183 (100) [(M – HF) $^+$]. – FD-MS: m/z (%) = 183 (100) [(M – HF) $^+$]. – FAB-MS (negative Ionen): m/z (%) = 202 (50) [M – H $^-$], 153 (100) [Matrix]. – FAB-MS (positive Ionen): m/z (%) = 184 (100) [M – F $^-$]. – $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NF}_4\text{Si}$ (203,3): C 35,7 (ber. 35,46); H 6,4 (6,45); F 36,9 (37,39); N 6,9 (6,89)%.

3.2 Kristallstrukturanalyse

Ein geeigneter Einkristall von **4** wurde direkt aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Die Gitterkonstanten wurden mit 25 dif-

fraktometrisch zentrierten Reflexen ermittelt. Die Röntgenintensitäten wurden auf einem P4-Diffraktometer (Fa. Siemens) gesammelt. Die Struktur wurde mit Hilfe von Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert (SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., 1990). Eine empirische Absorptionskorrektur wurde nach der isotropen Verfeinerung angebracht (Programm DIFABS [9]). Alle Wasserstoff-Atome von **4** konnten in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und anschließend isotrop verfeinert werden. Die Nichtwasserstoff-Atome erhielten anisotrope Auslenkungsparameter. Die kristallographischen Daten sowie weitere Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen sind Tab. 1 zu entnehmen. Die Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter finden sich in Tab. 2, die Bindungsabstände und -winkel in Tab. 3. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56839, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert sowie durch Chemikalienspenden der Bayer AG (Leverkusen und Wuppertal-Elberfeld) unterstützt.

Literatur

- [1] R. Tacke, J. Becht, G. Mattern, W. F. Kuhs, Chem. Ber. **125** (1992) 2015
- [2] R. Tacke, J. Becht, A. Lopez-Mras, W. S. Sheldrick, A. Sebal, Inorg. Chem., im Druck
- [3] Die Existenz zwitterionischer (Ammonioorganyl)tetrafluorosilicate wurde am Beispiel der Verbindung $\text{F}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, erstmalig von Dathe und Müller postuliert: (3a) C. Dathe, Dissertation, Technische Universität Dresden, 1966; (3b) R. Müller, Organomet. Chem. Rev. **1** (1966) 359; (3c) R. Müller, Z. Chem. **24** (1984) 41. – Die Identität von $\text{F}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, die bisher nur aus Elementaranalysen abgeleitet wurde, konnte erst kürzlich durch Festkörper-NMR-Untersuchungen (^{29}Si , ^{15}N) zweifelsfrei gesichert werden (vgl. hierzu Lit. [2])
- [4] Originalarbeiten: (4a) C. Strohmann, R. Tacke, G. Mattern, W. F. Kuhs, J. Organomet. Chem. **403** (1991) 63; (4b) R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, G. Mattern, Chem. Ber. **124** (1991) 1491; (4c) R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, B. Frank, G. Mattern, Z. Kristallogr. **199** (1992) 91; (4d) R. Tacke, F. Wiesenberger, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, G. Mattern, Z. Naturforsch. **47b** (1992) 1370; (4e) R. Tacke, A. Lopez-Mras, W. S. Sheldrick, A. Sebal, Z. anorg. allg. Chem. **619** (1993) 347; (4f) R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, C. Strohmann, W. F. Kuhs, G. Mattern, A. Sebal, Chem. Ber. **126** (1993) 851
- [5] Übersichtsarbeit: R. Tacke, J. Becht, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, J. Organomet. Chem. **446** (1993) 1
- [6] Während über zwitterionische λ^3 -Silicate bisher nur wenig bekannt ist (vgl. hierzu Lit. [4, 5]), ist die Chemie ionisch aufgebauter λ^3 -Silicate vergleichsweise gut untersucht. Ausgewählte Übersichtsarbeiten über ionische λ^3 -Silicate: (6a) S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. Alekseev, Top. Curr. Chem. **131** (1986) 99; (6b) M. G. Voronkov, L. I. Gubanova, Main Group Met. Chem. **10** (1987) 209;

- (6c) *W. S. Sheldrick*: "Structural Chemistry of Organic Silicon Compounds", in: "The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1", *S. Patai, Z. Rappoport* (Hrsg.), John Wiley & Sons, Chichester 1989, S. 227–303;
- (6d) *R. J. P. Corriu*, *J. Organomet. Chem.* **400** (1990) 81;
- (6e) *R. R. Holmes*, *Chem. Rev.* **90** (1990) 17;
- (6f) *R. J. P. Corriu, J. C. Young*: "Hypervalent Silicon Compounds", in: "The Silicon Heteroatom Bond", *S. Patai, Z. Rappoport* (Hrsg.), John Wiley & Sons, Chichester 1991, S. 1–66
- [7] *J. J. Harland, J. S. Payne, R. O. Day, R. R. Holmes*, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 760. – In der voranstehenden Publikation wird der Deformationsparameter Δ für ionische λ^3 -Organylfluorosilicate des Typs $[\text{RSiF}_4]$ ($\text{R} = \text{Organyl}$) definiert als die Summe der Abweichungen des $\text{F}_{ax}\text{—Si—F}_{ax}$ - und $\text{F}_{aq}\text{—Si—F}_{aq}$ -Winkels von dem Idealwert von 180° bzw. 120° . Diese Definition wurde in späteren Arbeiten auch auf Anionen des Typs $[\text{R}_2\text{SiF}_3]$ und $[\text{R}_3\text{SiF}_2]^-$ ($\text{R} = \text{Organyl}$) übertragen, indem man anstelle des $\text{F}_{aq}\text{—Si—F}_{aq}$ -Winkels jenen äquatorialen Bindungswinkel wählte, der die größte Abweichung vom Idealwert von 120° zeigte. Die letztgenannte Definition liegt auch unseren eigenen Berechnungen zugrunde.
- [8] *D. Schomburg*, *J. Organomet. Chem.* **221** (1981) 137
- [9] *N. Walker, D. Stuart*, *Acta Crystallogr. A* **39** (1983) 158

Anschr. d. Verf.

Prof. Dr. R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Becht
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Engesserstraße, Geb. 30.45
 W-7500 Karlsruhe
 neue Postleitzahl ab 1. 7. 1993: D-76131 Karlsruhe

Prof. Dr. W. S. Sheldrick
 Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität
 Universitätsstr. 150
 W-4630 Bochum